單寧資源探索與培養之重要性

鄭　謀　平

單寧爲一種有機物，可自植物中用水浸出，其抽出液能使生皮成革，而帶有不腐，耐水，耐擦及富有强韌之性質，此種物質，古代即用供鞣製，但加以科學的研究，實肇始於 150 年前，Piepenbring 氏之探討。前人所知含有單寧之原料，僅數種植物而已，迄今發現全世界上含有單寧植物之種類頗多，惟實際上可供利用者爲數無幾，故今後原料供給問題，爲世界各國所共同關心者。近世雖曾發現種種其他鞣劑，如礦物性鞣劑，及合成單寧等，然尙未能達到完全代用之境地。蓋單寧材料，如供工業上應用，必須產量豐富，成分優越，又易於採集，合於經濟條件者，迄今世界上所生產之植物單寧，其大部分皆供鞣製之用。

一、單寧之存在

單寧存在於樹皮，莖，葉，果殼，根，幹，及種子中，皮及果實，含量較多，幹木及枝葉則較少。其浸出液，爲黃褐色之非結晶體，具有收歛性，此種物質，廣存於植物界，自古及今，皆利用爲製鞣之主劑，故成爲鞣製工業上之重要原料。

二、單寧的性質

植物因種類不同，其中所含之單寧亦各異，有時雖屬同一植物，之不同部份，亦常含有異性單寧質。單寧在植物生理上之存在意義，今日尙未能明瞭，或謂乃植物生理作用生成之分解產物而已，或謂單寧（溼）本身之化學構這，極爲複雜，單視之爲生理的分解產物，似欠妥當，但單寧亦有參與植物生理作用之可能。實際上廣存於植物界中之單寧。其種類極多，性質亦不一。

單寧爲非結晶質，屬於有機酸類呈弱酸性反應，其特性可使水溶性皮膠，凝固沉澱，及使多數鹽類，金屬或染料類，沈澱析出。與鐵明礬 (Iron alum) 化合時，呈黑青色及綠黑色；由氧，炭，氫三元素組成(不含氮素與硫黃)惟其構造式，在各種植物中皆不相同，加以純粹抽出爲不可能，故至今關於單寧(溼)之化學性質，尙未十分闡明，且爲極不安定之化合物，加熱或受氧化作用時，容易變性，皆爲化學研究之困難原因。

皮質 (Collagen) 在化學構造上亦爲複雜之化合物，與單寧同，其性質亦未十分闡明，是以對鞣製理論上之見解，言人人殊，如法之 Seguin 氏，謂屬於化學的化合現象，德之 Stiasny 氏，則謂屬物理的吸着現象，英之 Procter 及美之 Wilson 氏，則謂屬於物理化學的作用，由於單寧與皮質中之陰陽離子，超電荷中和作用而生凝集沉澱者。

三、單寧的分類

因單寧化學的構造，尙未十分究明，僅能依照其化學反應上，所示之二三特點，加以分類，

依 Procter u. Stenhause 氏等之研究，所有單寧，若加熱至 180—200°C 時，大體生兩種不同之物質，一爲 Purogallol [$C_6H_3(OH)_3$]，一爲Cotecholal[$C_6H_4(OH)_2$]，氏等稱前者爲 Purogallol 族單寧，後者爲 Cotechol 族單寧，具有上述兩種性質者，稱之爲混合單寧。

此兩種單寧，對皮質之作用，各有不同之效果。若獨以 Purogalol 單寧鞣皮時，可得柔軟疏鬆之革，（橡椀子除外），且因其含有多量糖質，故其溶液易醱酵而生多量有機酸，並沈澱呈黃白色之固體單寧 (bloom)。Catechol 族單寧，易生赤褐色之沈澱 (reds)，少含糖分，雖醱酵後亦不能生多量有機酸，故其溶液酸度小，若單獨以之鞣皮時，單寧不易浸入，是以與 Purogallol族混用，最爲適宜。

四、含有單寧植物之分佈

依 Stock berger 氏之調查，世界上最重要且著名之含有單寧植物，其分佈如下表：

表一　世界主要單寧植物種類分佈表

地　名	種　類	地　名	種　類
印度	68	日本	3
歐洲	40	智利	3
澳洲	22	巴西	3
北美	16	阿根庭	3
亞非利加	9	新西蘭	3
中美	7	比魯	2
中國	3	天竺	2
墨西哥	1		

由上表之，我國單寧材料實屬稀少，惟此項資料或未週全，蓋國人對於此事，向未能全面調查也。

五、世界上單寧材料之生產及需要

依 C. Steper 氏於1925年之調查，全世界單寧材料，主要生產地，生產額及主要國家，需要推定額等，列表如下：

表二　主要單寧材料產地分佈狀況表

	品　種	生　產　地
1.	Buelracho Extract	阿根庭，巴拉瓦多，玻利維亞，
2.	Chestnut Extract	北美，地中海沿岸諸國，中歐諸國，

3.	Mimosa bark Mimosa Extract	澳洲,南非洲,英領印度,南美
4.	Oak bark Oak Extract	德,法,比,俄,盧森堡,
5.	Valonia	小亞細亞,希臘,南巴爾幹,希臘諸島,
6.	Myrobalans	英領印度
7.	Fichte bark	中歐諸國,俄,
8.	Hemlock bark	俄,北美,加拿大,
9.	Gambier	英領印度,緬甸,馬來半島,爪哇,馬六甲海峽東部諸島,蘇門答臘,新幾內亞,
10.	Catechu	英領印度,馬來半島,葡萄牙,
11.	Mangrove bark	菲律賓,馬來半島,荷領印度,東非洲,馬達加斯加,
12.	Sumach	地中海沿岸諸島,
13.	Willow bark	俄,瑞典,挪威,芬蘭,丹麥
14.	divi-divi	南美,墨西哥,
15.	Oak gall	匈牙利,羅馬尼亞,哥羅地亞,
16.	mallet bark	澳洲西南部
17.	Tizera	摩格哥,阿爾日利,登尼斯,加那列群島,
18.	urunday Extract	阿根庭,巴拉瓦多,玻利維亞,
19.	Algarobilla	智利,中南美,

此係第一次世界戰爭終熄後，就其生產及需要，兩者趨於常態時之推定，其後二十餘年間，當然在增加中，以此窺測，亦可知其梗槪也。

表三　單寧材料世界全年生產額

(C. Steyer 氏 1925)

	單寧材料	生產額 單位 ton	純單寧 平均含量%	純單寧總量 單位 ton	佔純單寧 生產量中之%
1	Buebracho Extract	250.0	65	162.5	34.1
2	Chestnut Extract	282.5	30	84.8	17.8
3	Mimosa bark	112.0	36	40.8	8.5
4	Oak bark	330.0	10	33.0	6.9
5	Valonia	75.0	29	22.0	4.6
6	Myrobalans	62.0	34	21.4	4.5
7	Pine bark	170.0	11.5	20.0	4.2
8	hemlock bark	150.0	10	15.0	3.2
9	Mimosa Extract	18.1	64.5	11.7	2.5
10	Gambier	25.0	40	10.5	2.2

11	Oak Extract	33.6	26.5	9.0	1.9
12	Catechu	15.0	50	7.5	1.6
13	Mangrove bark	20.0	36	7.2	1.5
14	Sumach	30.0	18~26	6.6	1.4
15	Willow bark	65.0	10	6.5	1.3
16	divi-divi	8.0	41.5	3.3	0.7
17	Oak gall	8.0	30	3.4	0.5
18	mallet bark	5.0	42	2.1	0.4
19	Tizera	10.4	20	2.1	0.4
20	urunday Extract	2.8	64.5	1.8	0.4
21	Algarobilla	3.0	43	1.3	0.5
22	Myrobalan Extract	2.2	60	1.3	0.3
23	Mangrove Extract	2.0	65	1.3	0.3
24	Hemlock Extract	4.3	28	1.2	0.3
25	Synthetik tannin (germauy)	4.0	30	1.2	0.3
	全生產額	1687.9		476.0	100.0

表四　單寧材料及單寧精之世界全年生產額比例

(C. Steyer 1925)

	產額 (ton)	佔生產額中之%	純單寧產量 (ton)	佔純單寧總產額中之%
單寧材料	1,049,200	62.2	183,150	38.5
單寧精	630,500	37.8	292,800	61.5
合計	1,688,700	100.0	475,950	100.0

表五　世界主要國家單寧需要推定額

(C. Steyer 1925)

國別	純單寧需要量 (ton)	佔全世界需要額中之百分率	人口 (單位百萬)	一人一年單寧需要量(kg)
美國	115,500	24.3	105.7	1.09
德國	91,500	12.9	64.5	0.95
英國	52,000	10.9	47.3	1.04
法國	41,000	8.6	40.0	1.03
俄國	34,800	7.3	100.0	0.35
意國	26,500	5.5	39.0	0.68
其他諸國	144,650	30.5		
總額	475,950	100.0		

由上表觀之，鞣製用主要單寧材料，皆產自外國，故我國單寧材料，皆仰賴外國輸入。

六、我國之單寧材料

我國單寧材料，近年發現頗多，但多數只調查其中所含之分量而已，對於鞣製上價值之研究則尙付缺如。前列其重要者如下表：

表六　我國單寧材料
（單寧含量在4%以上者）

	樹　　種	部位	單寧含量 %	產地		樹　　種	部位	單寧含量 %	地產
1.	相思樹	樹皮	11.0	臺灣	2.	山黃麻	樹皮	7.1	臺灣
3.	茶	葉	14.1	臺灣	4.	薯榔	塊莖	4.3	臺灣
5.	檳榔子	仁	12.9	臺灣	6.	木蔴黃	樹皮	15.9	臺灣
7.	魚鱗松	樹皮	9.9	東北	8.	紅松	樹皮	8.3	東北
9.	臭松	樹皮	6.0	東北	10,	沙松	樹皮	5.0	東北
11.	白樺	樹皮	5.4	東北	12.	白楊	樹皮	10.5	東北
13.	柳	樹皮	6.4	東北	14.	山茶	小枝	7.8	山東
15.	五倍子		77.0	山西 廣東	16.	黃銀樹	葉	10.0	
17.	化香樹	果實	25.0	南京	18.	安石榴	樹皮	10.0	
19.	安石榴	果皮	23.0		20.	山竹子	果皮	14.0	
21.	海棠桐	樹皮	20.0	海南島	22.	楊梅	樹皮	12.9	臺灣
23.	椎	樹皮	11.0	臺灣	24.	九芎	葉	11.9	臺灣
25.	校櫝	樹皮	7.7	臺灣	26.	茄苳	樹皮	7.7	臺灣
27.	柏	樹皮	9.4	東北	28.	水柯仔	樹皮	4.5	臺灣
29.	山鹽青	葉 樹皮	10.2 10.0	臺灣	30.	杄仔	樹皮	5.9	臺灣
31.	花附子		58.6	臺灣	32.	落葉松	外皮	18.2	東北
33.	裏白榛	樹皮	7.1	臺灣	34.	鉤栗	樹皮	10.2	臺灣
35.	常磐檉柳	樹皮	15.9	臺灣	36.	大葉校力	樹皮	9.5	臺灣
37.	罌粟	果殼	25.5	臺灣	38.	五毆梨	樹皮	17.4	臺灣
39.	蕃石榴	樹皮	13.5	臺灣	40.	鈎藤	樹皮	5.6	臺灣
41.	金龜樹	樹皮	26.6	臺灣	42.	緬樹	樹皮	14.3	臺灣
43.	楓	樹皮	10.9	臺灣	44.	阿列布	樹皮	13.8	臺灣
45.	菩提樹	樹皮	8.7	臺灣	46.	橄欖	樹皮	18.1	臺灣
47.	檜	樹皮	11.0	臺灣					

七、單寧材料之應具條件

單寧材料之鞣製上利用價値，僅憑定量與定性方法觀察，尚欠妥善，必須進一步就產製技術方面，評價而後可；換言之，即由其製品，而考察其物理化學的性質，以決定之也。單寧材料之必備條件爲：

（一） 單寧含量較高，約在10%以上。

（二） 生產量相當豐富。

（三） 採集容易（例如落花生種皮中，含有單寧12%，但採取不便，亦失其利用價値。）

（四） 在鞣製化學的性質上，無顯著缺點。

以上四者有相互之關聯縱單寧含量只5—6%，若其產量豐富，而且性質優良者，亦大有利用之價値，北美及歐洲所產之槲樹材，即其一例，故單寧材料利用之標準，應以鞣製爲中心，更須加以種種研究與試驗。

八、單寧劑之濃縮

單寧材料，爲樹皮，木材，果殼莖，葉等，旣如上述，所謂單寧精（Extract）者，乃由此等材料，將其中含有鞣皮有效成分，以水抽出，濃縮成爲固體或粘稠液是也。濃縮在利用上，有下列之利益：

（一） 便於輸送。

（二） 便於需要高濃度單寧液時之使用。（例如鞣製底革及帶革時）

但單寧材料，由於濃縮成精後，在鞣製化學特質上，起顯著之變化，例如 Wattle 與相思樹，在薄革鞣製上，用抽出液，（由樹皮浸出不加濃縮）較諸濃縮精（Extract）所製成之革物，品質優良，由此點觀之，單寧材料用上，尚有待詳細之研究。

九、結　　論

單寧用途，隨時代進展，與文化向上而增大。據（C. Steyer）氏之推算，歐美國民，一人每年平均消費純單寧一公斤，國人生活方式雖與歐美不同，然此後我國，提高國民生活水準，如每人一年以半公斤計算，則每年應需二億五千萬公斤【25萬 ton 噸】。現我國單寧資源，除五倍子外。其餘產量頗少，單用五倍子，製成之革，品質粗糙，失其工業上利用之價值，外國方面多爲製造單寧酸之原料少有直接供鞣劑者時。至今日，此莫大之需要量，猶處於依賴外國之狀態下，不能自給自足，在平時彼此物資交流，雖感缺乏其補充尙無困難，惟皮革現爲民生必需品，又爲軍事上之重要物資，一旦單寧輸入斷絕，製革工業即將有停頓之虞，故就民族工業立場言，自不能視爲等閒事，況每年有輸出數百萬張之原料，一面反輸入多量之製成品，此種近似殖民地經濟之行爲，殊非今日應取之國策，是以單寧資源之探索，與培養，實爲今後當務之急。前此

國人，均未注意及之，縱有少數外國人，從事調查與研究，亦不過就小部分進行而已，以我國地大物博，其中可爲單寧之資源者，當非尠，惟未經調查與研究，致資源迄未能開拓利用，造成莫大漏巵，是以目前探索之目標可分爲二，一則從現在栽植廣泛之樹種，探求其單寧含量及利用價值，二則將品質及含量兼優之樹種，加以提倡造林與培養，以供鞣製工業之用。蓋皮革之品質，固受種種因子之支配，而單寧左右其品質實居其半。英美產有質良之槲樹皮（此質良之槲樹皮，概不輸出），故其製出之革，品質優良。但單從定量與定性分析而決定單寧之利用價值，尙嫌不足，欲鑑定其性質之優劣，自應更由製造方面，加以試驗與檢討。

按植物成長較速者，爲各種農作物，如能在農作物中，探求其可爲單寧資源者，加以利用，培養繁殖之，則不特單寧問題，可告緩和，且亦可增加農民收入。

總之，單寧原料爲今日製革界之大問題，應亟謀解決，不可長此依賴舶來品之供給也。

十、參 考 書 籍

植物單寧材料及其化學　　山崎金五郎著

英帝國領土內之單寧原料　　鹽谷巖三著

鞣製學　　澤 山 智 著

海南島皮革及單寧調查報告　　先本勇吉著

農業試驗所彙報第四報臺灣產新植物單寧材料　　先本勇吉著

Chemistry of the Protein　　Dorothy Jordam Tloyd

Allens commercial organic analysis　　Vol. V.

最新實用製革學　　李 仙 舟 著

臺灣農家便覽　　農業試驗所

本 刊 啓 事

邇來紙價工價郵資莫不飛漲，原定貼補費數目與成本相差過鉅，故自本期起改收貼補費辦法如下：

（1） 省內：　半年六冊臺幣七百貳拾元
零售每冊臺幣壹百五拾元

（2） 省外：　每一定戶先預收國幣十萬元，按照每期定價及臺幣折換率結算內地因臺滙不便，仍託上海虎丘路中國實業銀行大樓三樓41號A室新農企業公司代收，至訂閱之正式收據及結算清單，均由本刊發行部寄發